

実験概要

Cipher システム

タイトル

走査型電子顕微鏡 (SEM) の反射電子による定量分析

測定装置

Gatan OnPoint™ 反射電子検出器と DigitalMicrograph® ソフトウェアを含む Cipher™ システム

背景

走査型電子顕微鏡 (SEM) では、試料内の組成のばらつきを明らかにするために、後方散乱電子 (BSE) イメージングが日常的に使用されています。BSE イメージのコントラストは、分析ポイント間の平均原子番号の差に起因します。

通常、BSE イメージングは定性的に行われますが、適切な条件下で定量的な BSE (qBSE) イメージングを行うことで、平均原子番号 (Z) を求めることができます。近年、qBSE 分析への関心が高まっており、qBSE とエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いて、試料中のリチウムの含有量 (重量パーセント) を一桁台で定量評価することが可能であることが示されました [1, 2]。この記事では、qBSE の応用として、OnPoint BSE 検出器と DigitalMicrograph ソフトウェア (Cipher システム) を使用して、評価した事例を紹介します。

試料と手法

高純度な標準試料 55 個 ($4 < Z < 83$) の qBSE 分析を行いました。試料は機械研磨され、PECS™ II システムを用いて表面に 2.0 nm 厚のカーボン薄膜を堆積させました。図 1 は、測定された qBSE 信号と平均原子番号の相関関係 ([3] の後に修正された電子アプローチを用いて計算) を示しています。平均原子番号 40 未満では、実験データとトレンドラインが一致しました。

次に、ランダムに配向した結晶における qBSE 測定の精度を調査するために分析しました。1~15 μm の立方体形状の LiF 粒子をエポキシ樹脂に包埋しました。この試料を研磨して粒子内部が露出され、PECS II システムを使用して厚さ 2.0 nm のカーボン薄膜を堆積させた後、粒子の qBSE 分析を行いました (図 2)。

実験で測定された平均原子番号の値は 7.15 ± 0.19 であり、理論値の 7.10 と比較して良好な結果でした。Cipher によるリチウム含有量の分析結果は $48.8 \pm 0.04 \text{ at.}\%$ であり、チャンネルコントラストは、この条件下ではリチウム含有量の算出に大きな影響を与えないことが明らかになりました。

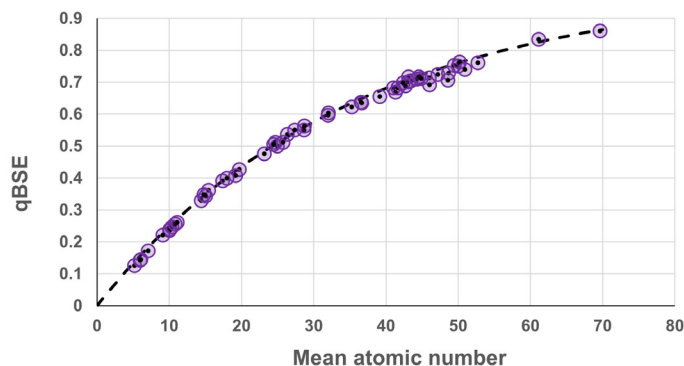


図 1. 平均原子番号に対する正規化された後方散乱電子のグレーレベルのプロットは、修正された電子アプローチ法 ([3] の後) を使用して計算されました。○は加速電圧 15 kV で収集した実験データで、点線は指数関数です。

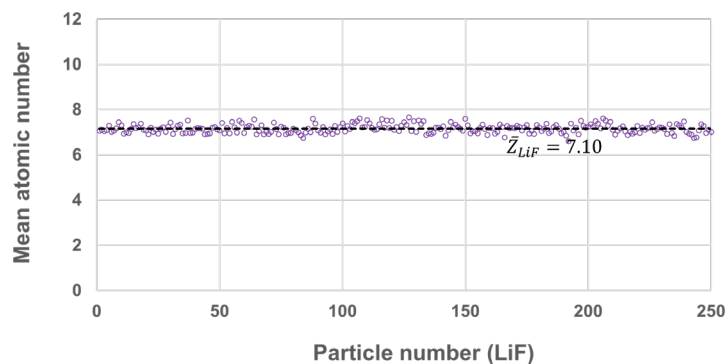


図 2. Cipher システムを使用した qBSE 分析によって決定された 250 個の LiF 粒子の平均原子番号。加速電圧 15 kV で収集

まとめ

定量反射電子分析により、試料の平均原子番号を高精度で算出可能なことが、平均原子番号 40 未満の様々な試料で実証されました。結晶方位が qBSE の結果に与える影響は最小限であることがわかり、Cipher システムによって LiF 粒子のリチウム含有量を 1.2 at.% (<1 wt.%) の精度で決定できるようになりました。これらの結果、リチウムイオン材料の特性評価の可能性が期待されます。

Gatan, Inc. は、試料作製から像観察や分析までの電子顕微鏡の能力を拓ける装置とソフトウェアの世界トップレベルのメーカーです

参考文献

- [1] J.A. Österreicher et al., Scripta Materialia 194 (2021), 113664
- [2] J. Lee et al., Microsc. Microanal. 28 (2022), p548-550
- [3] J. Donovan et al., Microsc. Microanal. 9 (2003), p202